

30130.  
広瀬

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日  
Date of Application:

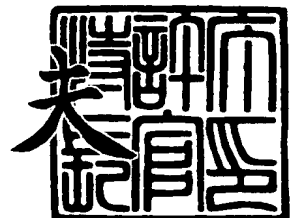
出願番号 特願2003-085942  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-085942]

出願人 京セラ株式会社  
Applicant(s):

2003年12月11日


特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



62076 US

出証番号 出証特2003-3102826



【書類名】 特許願

【整理番号】 0000301301

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区浄心 1 - 1 - 3 8 - 8 0 5

    【氏名】 赤崎 勇

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市名東区山の手 2 - 1 0 4 宝マンション  
山の手 5 0 8

    【氏名】 天野 浩

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区梅が丘 4 丁目 2 1 6 - 2 0 3

    【氏名】 上山 智

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 3 号 京セラ株式  
会社中央研究所内

    【氏名】 松田 敏哉

【特許出願人】

    【識別番号】 000006633

    【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

    【氏名又は名称】 京セラ株式会社

    【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005337

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1



【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 窒化物半導体の成長方法****【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 化学式 $XB_2$ （但し、 $X$ は $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Hf$ の少なくとも1種を含む）にて表される二硼化物単結晶基板の $[0001]$ 面上に、当該基板表面の法線と、その $[0001]$ 方向からのずれ角度が $0.55$ 度以下になるように $AlN$ 層を気相成長させ、次いで $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$ の少なくとも1種を含む窒化物半導体層を気相成長させる窒化物半導体の成長方法。

**【請求項2】** 前記 $AlN$ 層の厚みが $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体の成長方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$ の少なくとも1種を含む窒化物半導体の成長方法に関し、特に発光ダイオード（LED）、レーザーダイオード（LD）、太陽電池、光センサーなどの発光デバイス、受光デバイスあるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイス等に好適な窒化物半導体の成長方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$ の少なくとも1種を含む窒化物半導体の研究開発が活発化し、応用技術が飛躍的に発展した。そして、現在、窒化物半導体を利用して緑、青、紫外の発光ダイオードや青、紫のレーザーダイオード等が実用化されている。

**【0003】**

特に、バンドギャップが赤から紫までをカバーする $(InN)_x(GaN)_{1-x}$ によれば、それまで実現されていなかった青緑、青、紫などを発光するデバイスが実現できるという点で、また、紫から紫外をカバーする $(AlN)_x(GaN)_{1-x}$ については、計測、殺菌、励起用の光源としての応用が期待でき



るという点で、III族窒化物半導体の中でも中心的な材料と位置づけられている。

#### 【0004】

このようなIII族窒化物半導体はMOVPE法という方法により、サファイア、SiC、GaAs、Si等の単結晶基板の上に気相成長される。

#### 【0005】

このIII族窒化物半導体は六方晶であり、InN、GaN、AlNについては、それぞれのa軸格子定数が0.311nm、0.319nm、0.354nmである。また、 $(\text{InN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ や $(\text{AlN})_x(\text{GaN})_{1-x}$ の格子定数については、xに応じた上記格子定数の間の値である。

#### 【0006】

しかしながら、サファイア、SiC、GaAs、SiがIII族窒化物半導体と格子整合すべき原子間の間隔は、それぞれ0.275nm、0.308nm、0.400nm、0.384nmであり、完全に格子整合する基板ではなかった。

#### 【0007】

これに対し、低温バッファ層の技術が提案されている（たとえば、特許文献1および特許文献2参照）。

#### 【0008】

この技術を用いることで、これらの格子不整合基板に良質な結晶を成長することができたが、それでもまだ、 $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の貫通転位が存在していた。また、これらの単結晶基板は窒化物半導体との熱膨張係数差が大きく、1000℃程度の高温で結晶成長した後の収縮量の違いに起因して、クラックを発生させていた。

#### 【0009】

参考までに、上記材料の格子定数または格子整合する原子間隔と熱膨張係数を表1に示す。

#### 【0010】

【表 1】

InN	GaN	AlN	サファイア	SiC	GaAs	Si	ZrB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>
0.354	0.319	0.311	0.275	0.308	0.400	0.384	0.317	0.303
5.7	5.6	4.2	7.5	4.3	8.7	2.6	5.9	—

## 【0011】

これらの問題点を解決する方法として、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板の(0001)面に窒化物半導体を成長する技術が提案されている(特許文献3参照)。

## 【0012】

ZrB<sub>2</sub>単結晶基板は六方晶であり、a軸の格子定数は0.317nmであって、(AlN)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>のx=0.26と完全に格子整合する。また、熱膨張係数は $5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、GaNの $5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と近い値である。

## 【0013】

また、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板は抵抗率が $4.6 \mu\Omega \text{ cm}$ と小さく、導電性である。一方、従来、基板として一般的に使用されているサファイア基板は絶縁性であり、そのために図2に示すごとく、サファイア基板の上に形成された発光ダイオードが2つの電極を同一平面側に設ける構造である。

## 【0014】

同図に示す構造によれば、サファイア基板10の上に低温バッファ層7、n型コンタクト層6、n型クラッド層5、発光層4、p型クラッド層3、p型コンタクト層2とを順次積層した構造であり、その上にさらにp電極1を形成する。また、n型コンタクト層6の露出面にn電極9を形成している。

## 【0015】

これに対し、図1に示すごとく、ZrB<sub>2</sub>単結晶基板8を用いた場合には、一



方の電極を基板の裏面に設ける構造にできるので、デバイス面積を小さくできる利点がある。なお、図2に示す部材と同一部材には同一符号を付す。

#### 【0016】

以上の通り、ここ1～2年、 $ZrB_2$ 単結晶基板への窒化物半導体成長技術の研究開発が進められている。

#### 【0017】

非特許文献1によれば、MBE法により $ZrB_2$ 単結晶基板(0001)面上にGaNが成長できる技術が提案されている。

#### 【0018】

しかしながら、この技術によれば、MBE法であることで、量産性に劣るという問題点がある。

#### 【0019】

また、MOVPE法により $ZrB_2$ 単結晶基板(0001)面上にAlNバッファ層を用いることによりGaNを成長する技術も提案されている(非特許文献2参照)。

#### 【0020】

しかしながら、そのMOVPE法により $ZrB_2$ 単結晶基板(0001)面に成長したGaN膜は表面形態が図4に示すような凹凸が出来やすいという問題があった。

#### 【0021】

[特許文献1]

特公平4-15200号

[特許文献2]

特許第3026087号

[特許文献3]

特開2002-43223号

[非特許文献1]

Abstr. 13th Int. Conf. Crystal Growth,  
Aug. 2001, 02a-SB2-20

〔非特許文献 2〕

Ext. Abstr. (62nd Autumn Meet. 2001); Japan Society of Applied Physics, 12p-R-14

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

上述したごとく、 $ZrB_2$  単結晶基板 (0001) 面に AlN バッファ層を用いて窒化物半導体を成長させた場合、その表面形態に現れる凹凸を小さくさせることが望まれている。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明の窒化物半導体の成長方法は、化学式  $XB_2$  (但し、X は Ti、Zr、Nb、Hf の少なくとも 1 種を含む) にて表される二硼化物単結晶基板の [0001] 面上に、当該基板表面の法線と、その [0001] 方向からのずれ角度が  $0.55$  度以下になるように AlN 層を気相成長させ、次いで B、Al、Ga、In、Tl の少なくとも 1 種を含む窒化物半導体層を気相成長させることを特徴とする。

【0024】

本発明の他の窒化物半導体の成長方法は、前記 AlN 層の厚みが  $10 \sim 100$  nm の範囲内であることを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の工程を順次述べる。

【0026】

本発明によれば、化学式  $XB_2$  (但し、X は Ti、Zr、Nb、Hf の少なくとも 1 種を含む) にて表される二硼化物単結晶基板を用いる。

【0027】

この基板は  $ZrB_2$  基板もしくは  $TiB_2$  基板または  $Zr_xTi_{1-x}B_2$  基板に相当するが、本例においては、 $ZrB_2$  基板にて MOVPE 法により気相成



長させる方法を説明する。

【0028】

工程1:  $ZrB_2$  基板はアルカリ溶剤で表面を洗浄する。

【0029】

工程2: 窒化物半導体を成長する前に、その  $ZrB_2$  基板を水素 ( $H_2$ ) 雰囲気 (1気圧) 中にて、3分間で昇温し、 $1150^\circ C$  の温度にて1分間アニールする。

【0030】

工程3: その後、5分間程度にて降温し、 $AlN$  層を堆積する。

【0031】

このとき成長温度  $T$  は  $800^\circ C$  以下の温度範囲に設定し、そして、 $AlN$  層を気相成長させるとよい。なお、本実施例においては、 $600^\circ C$  に設定した。

【0032】

また、 $AlN$  層の厚みについては、 $10 \sim 100\text{ nm}$  の範囲内にとるとよい。なお、本実施例においては、 $20\text{ nm}$  に設定した。

【0033】

このような気相成長によれば、使用した原料ガスはアンモニア ( $NH_3$ ) とトリメチルアルミニウム (TMA) とトリメチルガリウム (TMG) であり、たとえば、供給量は  $NH_3$  を  $0.07\text{ mol/min}$ 、TMA を  $3.5\text{ }\mu\text{mol/min}$  とし、キャリアガスとして  $H_2$  を  $4\text{ slm}$  流した。 $NH_3$  は TMA を供給する1分前から供給した。

【0034】

工程4: 次に、たとえば  $1150^\circ C$  にまで昇温し、MOVPE法により  $GaN$  層を約  $3\text{ }\mu\text{m}$  成長した。使用した原料ガスは  $NH_3$  と TMG であり、たとえば TMG を  $44\text{ }\mu\text{mol/min}$ 、 $NH_3$  を  $0.07\text{ mol/min}$  供給した。キャリアガスとして  $H_2$  を  $3\text{ slm}$  流した。

【0035】

成長後の  $GaN$  膜表面を観察すると図4のような表面に凹凸があるもの (表面状態B) と、図5に示すような、なめらかな状態 (表面状態A) のものが観察さ

れた。

#### 【0036】

そこで、 $ZrB_2$  単結晶基板のオフ角と成長した膜の表面状態の関係を図6に示す。ここでは基板表面の法線が $[0001]$ 結晶軸から $[10-10]$ 方向へのずれ角と $[11-20]$ 方向へのずれ角とその二乗和をそれぞれ表記している。オフ角の二乗和が $0.35$ 度以下では全て表面状態はAであった。オフ角が $0.35$ から $0.55$ 度の間では、Aの表面状態とBの表面状態の両方が観察された。これは成長実験での操作や装置状態のばらつきに起因すると考えられ、ばらつきを小さくするとAの表面状態が再現できると考えられる。オフ角の二乗和が $0.55$ 度以上では、全て表面状態Bとなった。

#### 【0037】

なお、本発明は上記実施形態例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更や改良等はなんら差し支えない。例えば、二硼化物単結晶基板として、 $ZrB_2$  基板を用いたが、これに代えて化学式 $XB_2$ であって、そして、XがTi、Nb、Hfが単独にてもしくは組み合わせてなる基板であっても、本発明の作用効果を奏することを実験により確認した。

#### 【0038】

##### 【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、MOVPE法によりB、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種を含む窒化物半導体層を化学式 $XB_2$ （但し、XはTi、Zr、Nb、Hfの少なくとも1種を含む）で表される二硼化物単結晶基板の $(0001)$ 面上に成長させる方法として、その二硼化物単結晶基板の $(0001)$ 面上に $10\text{ nm}$ から $100\text{ nm}$ のAlN層を $800^\circ\text{C}$ 以下で成長し後にB、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種を含む窒化物半導体層を成長させる方法において、二硼化物単結晶基板表面の法線と二硼化物結晶の $[0001]$ 方向からのずれ角が、 $0.55$ 度以下である基板を用いることにより、なめらかな表面の窒化物半導体を成長することができた。したがって本発明を用いれば、 $ZrB_2$  単結晶基板上に作製する発光ダイオード等のデバイスをなめらかな面の上に作製でき、特性や歩留りが向上した。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

Z r B<sub>2</sub> 単結晶基板上に窒化物半導体層した構成の断面概略図である。

**【図 2】**

サファイア基板上に窒化物半導体層した構成の断面概略図である。

**【図 3】**

基板表面のオフ角と表面状態の関係を示す線図である。

**【図 4】**

G a N 膜の表面状態（表面状態 B）を示す図である。

**【図 5】**

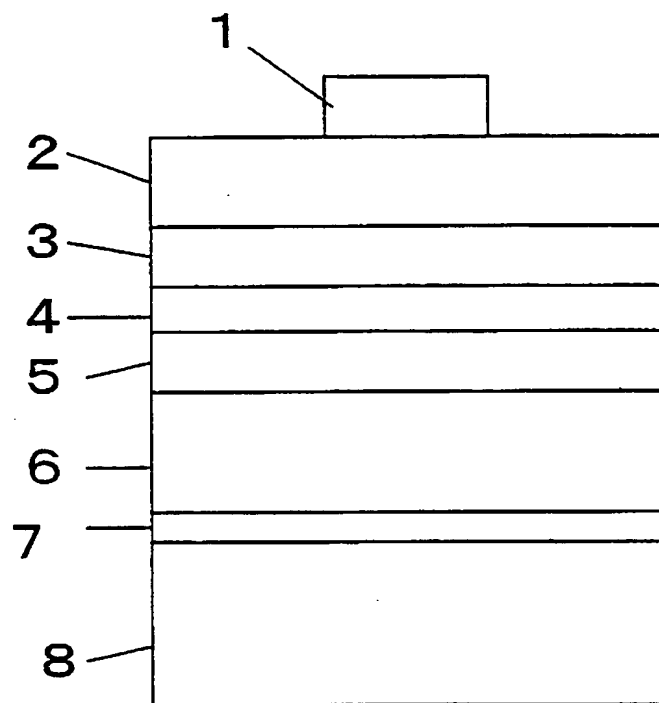
本発明に係る G a N 膜の表面状態（表面状態 A）を示す図である。

**【符号の説明】**

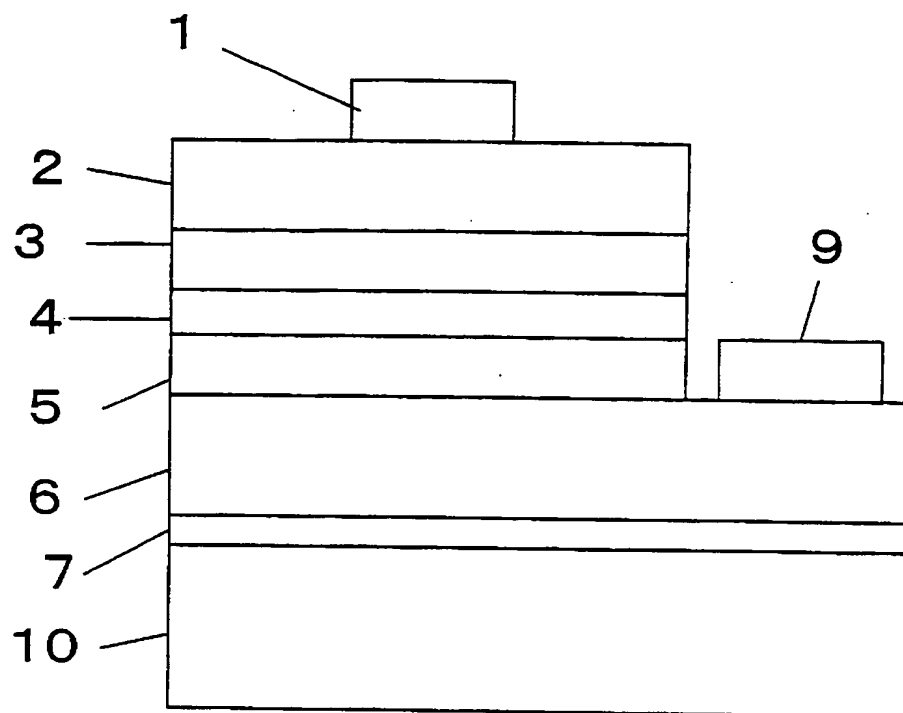
- 1 p 電極
- 2 p 型コンタクト層
- 3 p 型クラッド層
- 4 発光層
- 5 n 型クラッド層
- 6 p 型コンタクト層
- 7 低温バッファ層
- 8 導電性基板
- 9 n 電極
- 10 基板

【書類名】 図面

【図 1】

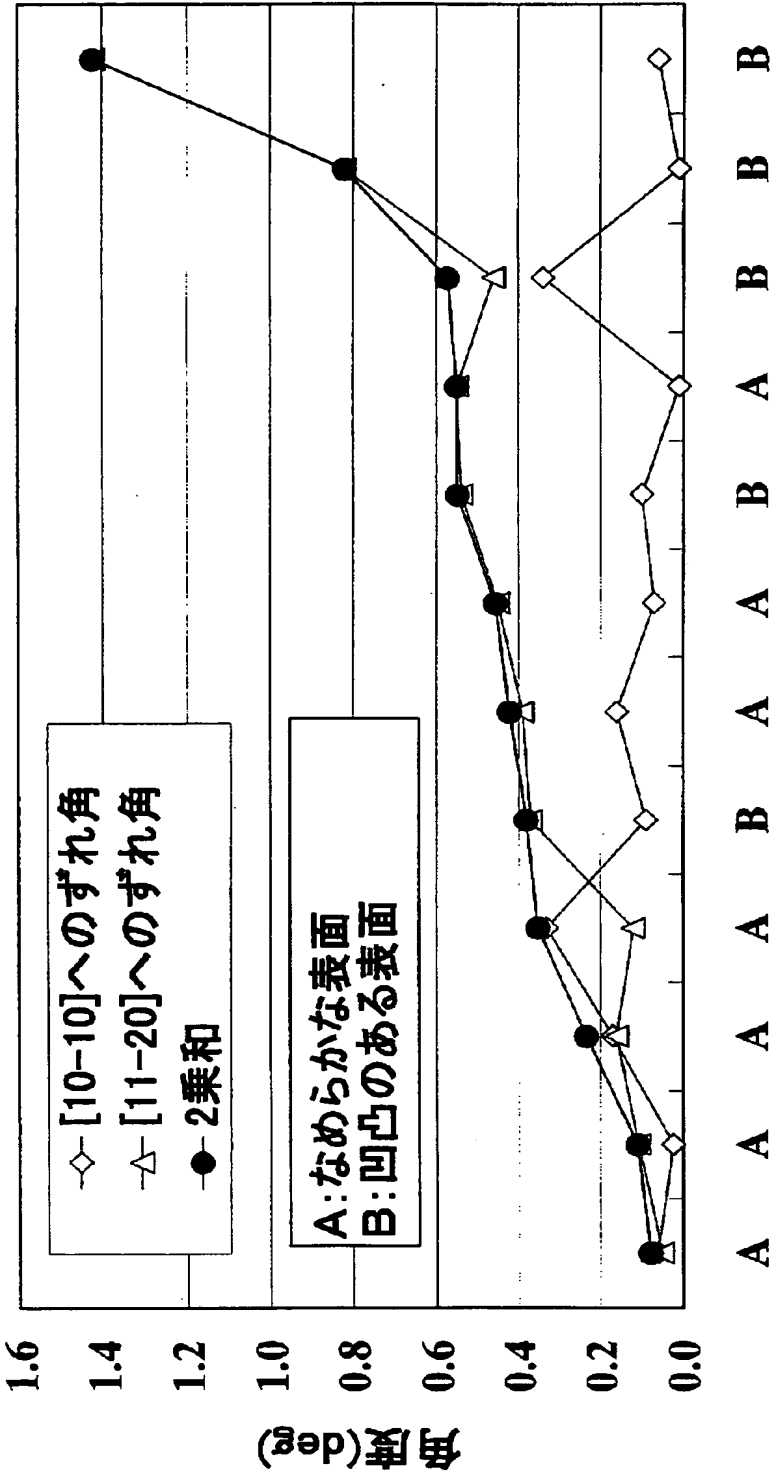


【図 2】



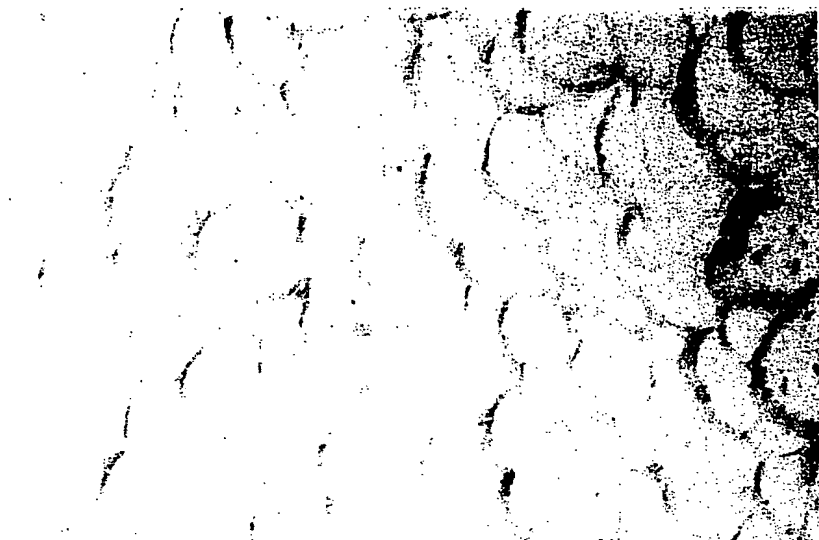
【図 3】

ZrB<sub>2</sub>基板表面法線の[0001]結晶軸からのオフ角と  
GaNエピ膜表面状態の関係



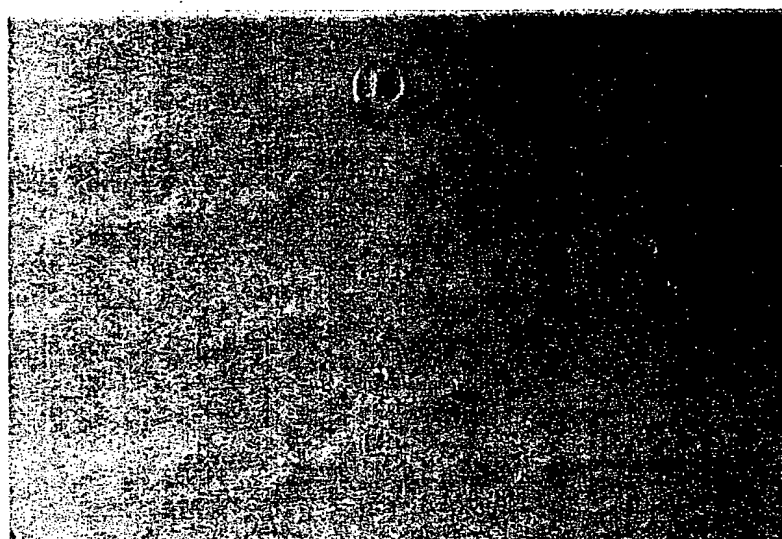
GaNエピ膜表面状態

【図 4】



表面状態B ( $250\mu\text{m} \times 190\mu\text{m}$ )

【図 5】



表面状態A ( $250\mu\text{m} \times 190\mu\text{m}$ )

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** なめらかな表面の窒化物半導体を成長させ、よって  $ZrB_2$  単結晶基板上に作製する発光ダイオード等のデバイスをなめらかな面の上に作製させ、特性や歩留りを向上させる。

**【解決手段】** 化学式  $XB_2$  (但し、 $X$  は  $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Hf$  の少なくとも 1 種を含む) にて表される二硼化物単結晶基板の  $(0001)$  面上に、当該基板表面の法線と、その  $(0001)$  方向からのずれ角度が  $0.55$  度以下になるように  $AlN$  層を気相成長させ、次いで  $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$  の少なくとも 1 種を含む窒化物半導体層を気相成長させる。

**【選択図】** 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 5 9 4 2
受付番号	5 0 3 0 0 4 9 4 7 4 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 9 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 6 3 3 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地の 2 2

氏 名

京セラ株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名

京セラ株式会社